

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-003375

(43)Date of publication of application : 06.01.1995

(51)Int.Cl.

C22C 23/00

C22C 1/02

C22C 1/02

C22C 23/04

C22F 1/06

(21)Application number : 05-054026

(71)Applicant : MASUMOTO TAKESHI  
INOUE AKIHISA  
TEIKOKU PISTON RING CO LTD  
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 15.03.1993

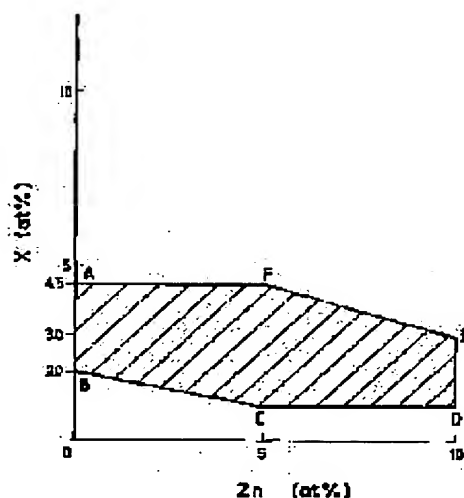
(72)Inventor : MASUMOTO TAKESHI  
INOUE AKIHISA  
HORI KIRI HIDEHIKO  
KATO AKIRA

## (54) HIGH STRENGTH MAGNESIUM ALLOY AND PRODUCTION THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a high strength magnesium alloy excellent in strength and toughness by preparing a magnesium alloy constituted of specified ratios of Mg, Zn, Ce or the like and in which intermetallic compounds of Mg-Zn base or the like are dispersed into a mother phase constituted of fine crystals.

CONSTITUTION: The molten metal of an alloy having a compsn. expressed by a general formula of  $Mg_aZn_bX_c$  (X denotes one or  $\geq$  two kinds of elements selected from Y, Ce, La, Nd, Pr, Sm and Mm, by atom,  $87 \leq a \leq 98$  (b) and (c) lie above and in the lines obtd. by connecting the points of A, B, C, D, E and F shown by the figure and  $0 \leq Y \leq 4.5\%$ ,  $0 \leq Ce, La, Nd, Pr, Sm \text{ and } Mm \leq 3\%$  are satisfied) is rapidly solidified and is subjected to plastic working at  $\leq 450^\circ \text{C}$ . In this way, the magnesium alloy in which Mg-Zn series and Mg-X based intermetallic compounds are dispersed into the mother phase constituted of fine crystals and having a high strength and excellent toughness can be obtd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3238516

[Date of registration] 05.10.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3238516号  
(P3238516)

(45)発行日 平成13年12月17日(2001. 12. 17)

(24)登録日 平成13年10月 5日(2001. 10. 5)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I
C 2 2 C 23/04		C 2 2 C 23/04
C 2 2 F 1/00	6 0 4	C 2 2 F 1/00
	6 2 8	6 0 4
	6 3 0	6 2 8
		6 3 0 A
		6 3 0 B

請求項の数 2 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-54026	(73)特許権者	391008456 増本 健 宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号
(22)出願日	平成5年3月15日(1993. 3. 15)	(73)特許権者	592039200 井上 明久 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1 東北大学金属材料研究所内
(65)公開番号	特開平7-3375	(73)特許権者	000215785 帝国ビストンリング株式会社 東京都中央区八重洲1丁目9番9号
(43)公開日	平成7年1月6日(1995. 1. 6)	(73)特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
審査請求日	平成10年3月24日(1998. 3. 24)	(74)代理人	100077528 弁理士 村井 卓雄
		審査官	小川 武

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高強度マグネシウム合金及びその製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式で $Mg_aZn_bX_c$  (ただし、XはY, Ce, La, Nd, Pr, Sm, Mm (ミッシュメタル) からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素、 $87\text{原子}\% \leq a \leq 98\text{原子}\%$ 、b及びcは図1のA, B点を結ぶ線上を除くB-C-D-E-F-Aの線上及びA-B-C-D-E-Fの線で囲まれた範囲であり、かつ $0 \leq Y$  (イットリウム)  $\leq 4.5\text{原子}\%$ 、 $0 \leq Ce, La, Nd, Pr, Sm, Mm \leq 3\text{原子}\%$ で表される組成を有し、サブミクロンの微結晶からなる母相にMg-Zn系及びMg-X系金属間化合物が分散したことを特徴とする韌性に優れた高強度マグネシウム合金粉末固固化材。

【請求項2】 一般式で $Mg_aZn_bX_c$  (ただし、XはY, Ce, La, Nd, Pr, Sm, Mm (ミッシュメ

2

タル) からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素、 $87\text{原子}\% \leq a \leq 98\text{原子}\%$ 、b及びcは図1のA, B点を結ぶ線上を除くB-C-D-E-F-Aの線上及びA-B-C-D-E-Fの線で囲まれた範囲であり、かつ $0 \leq Y$  (イットリウム)  $\leq 4.5\text{原子}\%$ 、 $0 \leq Ce, La, Nd, Pr, Sm, Mm \leq 3\text{原子}\%$ で表される組成を有する合金溶湯を急冷凝固し、その後該急冷凝固合金に $300 \sim 450^\circ\text{C}$ の温度で塑性加工を施し、サブミクロンの微結晶からなる母相にMg-Zn系及びMg-X系金属間化合物を分散させたことを特徴とする高強度マグネシウム合金粉末固固化材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高強度マグネシウム合金及びその製造法に関するものであり、さらに詳しく述べ

るならば微結晶マグネシウム合金の強度及び靱性を高める技術に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】本出願人らは特願平3-74681号

(平成3年3月14日出願)及び欧州公開特許公報0503880号において、 $MgaMbAlcXdZe$  (ただし、 $M$ は $La$ ,  $Ce$ , 及び/又は $Mm$  (ミッシュメタル)、 $X$ は $Ni$ 及び/又は $Cu$ ,  $Z$ は $Mn$ ,  $Zn$ ,  $Zr$ 及び/又は $Ti$ ,  $a=70\sim90\text{at}\%$ ,  $b=2\sim15\text{at}\%$ ,  $d=2\sim15\text{at}\%$ ,  $e=0.1\sim8\text{at}\%$ ,  $a+b+c+d+e=100\text{at}\%$ ) からなる組成の高強度耐熱性非晶質マグネシウム合金を提案した。この合金の引張強度は実施例では約80~100kg/mm<sup>2</sup>であり、従来のマグネシウム合金よりも遥かに高い強度をもっている。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のマグネシウム合金は組織が非晶質であるために、形態が箔などに限定されており、各種部品として実用する面では問題がある。したがって、本発明は強度が高く、靱性にすぐれかつ各種形状に加工できるマグネシウム合金及びその加工方法を提供することを目的とする。

【0004】上記した目的を達成する本発明の第一は、一般式で $MgaZnbXc$  (ただし、 $X$ は $Y$ ,  $Ce$ ,  $La$ ,  $Nd$ ,  $Pr$ ,  $Sm$ ,  $Mm$  (ミッシュメタル) からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素、 $87\text{原子}\% \leq a \leq 98\text{原子}\%$ ,  $b$ 及び $c$ は図1のA, B点を結ぶ線上を除くB-C-D-E-F-Aの線上及びA-B-C-D-E-Fの線で囲まれた範囲であり、かつ $0 \leq Y$  (イットリウム)  $\leq 4.5\text{原子}\%$ ,  $0 \leq Ce, La, Nd, Pr, Sm, Mm \leq 3\text{原子}\%$ で表される組成を有し、サブミクロンの微結晶からなる母相に $Mg-Zn$ 系及び $Mg-X$ 系金属間化合物が分散したことを特徴とする靱性に優れた高強度マグネシウム合金粉末固化材であり、また本発明の第二は、一般式で $MgaZnbXc$  (ただし、 $X$ は $Y$ ,  $Ce$ ,  $La$ ,  $Nd$ ,  $Pr$ ,  $Sm$ ,  $Mm$  (ミッシュメタル) からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素、 $87\text{原子}\% \leq a \leq 98\text{原子}\%$ ,  $b$ 及び $c$ は図1のA, B点を結ぶ線上を除くB-C-D-E-F-Aの線上及びA-B-C-D-E-Fの線で囲まれた範囲であり、かつ $0 \leq Y$  (イットリウム)  $\leq 4.5\text{原子}\%$ ,  $0 \leq Ce, La, Nd, Pr, Sm, Mm \leq 3\text{原子}\%$ で表される組成を有する合金溶湯を急冷凝固し、その後該急冷凝固合金に300~450℃の温度で塑性加工を施し、サブミクロンの微結晶からなる母相に $Mg-Zn$ 系及び $Mg-X$ 系金属間化合物を分散させたことを特徴とする高強度マグネシウム合金粉末固化材の製造方法である。

【0005】本発明の第一にかかるマグネシウム合金において、 $Mg$ は母相となる微結晶をつくる元素である。

$Mg$ の量が87原子%未満であると、軽量であるというマグネシウム合金の特長が失われ、母相の結晶が粗大化し、また靱性の低下などが招かれる。一方 $Mg$ の量が98原子%を越えると母相中に析出する金属間化合物の量が不足して強度の低下を招く。

【0006】 $Zn$ は $Mg$ との金属間化合物を形成し、この金属間化合物が微細な $Mg$ 母相中に微細に分散して靱性を損なうことなく強度を高める。また、 $X$ は $Y$ ,  $Ce$ ,  $La$ ,  $Nd$ ,  $Pr$ ,  $Sm$ ,  $Mm$  (ミッシュメタル) からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素は $Mg$ の母相を微細化するとともに、 $Mg$ との金属間化合物を形成し、この金属間化合物が微細な $Mg$ 母相中に微細に分散して靱性を損なうことなく強度を高める。これらの元素の量は図1に示された範囲とすることが必要である。すなわち、AFE線より上側、ED線より右側及びBCD線より下側では分散する金属間化合物が粗大化して材料が脆くなるので、これらの線上あるいは線で囲まれた範囲内とする必要がある。

【0007】さらに、 $Y$  (イットリウム) を添加する場合は本発明の合金で析出する $Y$  (イットリウム) と $Mg$ の金属間化合物は、 $Ce$ ,  $La$ ,  $Nd$ ,  $Pr$ ,  $Sm$ ,  $Mm$ と $Mg$ の金属間化合物に比べ、 $X$ 元素の原子%が高い。このため $Y$  (イットリウム) を添加する場合は4.5原子%まで脆化することがない。他方 $Ce$ ,  $La$ ,  $Nd$ ,  $Pr$ ,  $Sm$ ,  $Mm$ の場合は上限を3原子%とする必要がある。

【0008】続いて本発明のマグネシウム合金の組織を説明する。この合金は $Mg$ 母相 ( $Mg$ の結晶構造をもつ相) と $Mg-Zn$ 系及び $Mg-X$ 系金属間化合物の分散相とから構成されており、分散相は母相中に微細に分散している。 $Mg$ 母相はサブミクロンの微結晶であり、このなかにさらに微細な金属間化合物相が分散している。

【0009】さらに、本発明の第二にかかるマグネシウム合金の加工方法について説明する。この方法では上記組成を有する $Mg$ 合金溶湯を急冷凝固する。得られた合金は、X線回折法により特有のハローパターンを示す非晶質組織、結晶特有の回折ピークを示す微細結晶質あるいはハローパターンと回折ピークが混在する非結晶と結晶質の混合組織のいずれかである。

【0010】この合金を450℃以下の温度で加工を行う。この加工により上記した組織の内非晶質組織は金属間化合物が分散した微結晶組織に変わり、所望の組織が得られる。また微細結晶質では若干の粒成長は起こるが、再結晶による粗大化は起こらず所望の組織が得られる。加工は引抜、圧延、鍛造、押出などの塑性加工法によることができ、得られるバルク材は円柱、板、異形などの種々の形状である。以下、さらに本発明の実施態様につき説明する。

【0011】 $Mg$ 合金溶湯の急冷凝固は、一般的に急冷凝固法として知られているガン法、ピストン・アンビル

法、あるいは連続的な薄帯を作製する遠心法、単ロール法、双ロール法、あるいは粉末を作製するスプレー法、細線を作製する回転液中紡糸法などによることができる。これらの方法の中でも、102～106 K/sの冷却速度が容易に得られる単ロール法、双ロール法または高圧ガス噴射法が特に適している。

【0012】単ロール法、双ロール法によりMg合金薄帯を作製するためには300～10000rpmで回転する直径30～300mmの銅製又は鋼製ノズルに合金溶湯を噴射する。これにより幅が1～300mm、厚さが5～500μmの薄帯が得られる。

【0013】また、高圧ガス噴射法によりMg合金薄帯を得るには、溶湯ノズルから流下させた合金溶湯に4～15MPaの高圧窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスなどを吹きつけ、溶湯を微細に分断し同時に急冷凝固させる。

【0014】上述の急冷凝固法で得られたMg合金はそのまま塑性加工することも可能であるが、薄帯あるいは細線の場合は粉碎した後銅、アルミニウム又はそれらの合金製の缶に充填して塑性加工することが好ましい。この際急冷凝固してから金属缶に充填するまでの急冷凝固材の酸化を抑制するため酸素量1ppm以下の高純度の雰囲気中で急冷凝固粉末を取り扱うことが好ましい。また金属缶に充填された粉末には塑性加工するに先立って真空脱ガスを施すことが好ましい。加工温度は200℃以上であることが好ましい。200℃未満の加工温度では粉末の固化とバルク化が困難になる。

#### 【0015】

【作用】母相組織を微結晶質とし、特定の金属間化合物を母相に分散させたMgaZnbXc合金は強度と靱性を兼備している。上記した組成では加工により組織の粗

	組成	押出 温度℃	金属間化合物相	引張	硬さ
				耐力MPa	Hv
1	Mg95Zn2Mm3	300	Mg17La2, Mg12Nd, CeMg12, Mg2Zn3	726	152
2	Mg92Zn5Mm3	400	同上	620	150
3	Mg92Zn10Mm2	375	同上	610	130
4	Mg95.5Y2.5Mm2	325	Mg17La2, Mg12Nd, CeMg12, Mg24Y5	600	160

#### 【0021】実施例2

表2に化学組成を示すMg合金を実施例1と同様の方法により溶解し、同様の条件で急冷凝固して微結晶質の合金を作製した。この粉末を実施例1と同様の条件で熱間押出成形して円柱材を作製した。この円柱材のビッカース硬度を測定した結果を表2に示す。

【0022】また同じ組成をもつ合金を単ロール法でリボン材に作製し、これを熱間押出温度に相当する温度に

No	組成	押出 温度℃	金属間化合物相	密着	硬さ
				曲げ	Hv
5	Mg89Zn10Mm1	300	Mg17La2, Mg12Nd, CeMg12, Mg2Zn3	可能	123
6	Mg87Zn10Mm3	400	同上	可能	180
7	Mg91.5Zn7.5Mm1	300	同上	可能	121

大化が起こり難いので、高強度と高靱性を保ちつつ部品に近い形状のバルク材を得ることができる。以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

#### 【0016】

##### 【実施例】実施例1

表1に化学組成を示す本発明実施例のNo.1～3及び参考例No.4のMg合金をAr雰囲気中で高周波溶解して、母合金を溶製した。この母合金をAr雰囲気中で高周波炉で775℃で溶解した後、9.8MPaのArガスで高圧ガス噴射法により微細な結晶質金属からなる粉末とした。

【0017】アトマイズされた粉末のうち粒径の小さいものはより急冷されており、析出粒子が小さく、また添加元素の固溶量も大きい。そこで、得られた粉末を分級し、25μm以下の粉末を温度300～400℃、加圧力400～1000MPa押出比10:1で押出を行い、直径6mm、長さ270mm、密度100%の円柱材を得た。なお粉末作製から押出までの段階で粉末が暴露された雰囲気は酸素分圧、水蒸気分圧がともに1ppm以下の高純度雰囲気であった。

【0018】円柱材をX線回折したところ、表1に示す金属間化合物がMg相と共に観察された。またMg母相の平均粒径は約0.3μm、金属間化合物の平均粒径は約50nmであり、微細な母相中に微細な金属間化合物が分散していることがTEMで観察された。

【0019】次に円柱材をインストロン型引張試験機による引張試験に供した。この結果も表1に示す。本発明のMg合金の引張強度は600～700MPaであって極めて高い値であることがわかる。

#### 【0020】

##### 【表1】

加熱して押出材と同じ組織にした後、密着曲げにより靱性を評価した。密着曲げ試験ではリボン材が破壊することなく密着曲げ可能かどうかを調べた。密着曲げ可能な材料は靱性をもつductile材料であり、不可能な材料は脆い材料である。この結果も表2に示す。

#### 【0023】

##### 【表2】

7			8	
8	Mg90.5Zn7.5Mm2	300	同上	可能 130
9	Mg93Zn5Mm2	400	同上	可能 125
10	Mg94Zn5Mm1	300	同上	可能 115
11	Mg94.5Zn2.5Mm3	300	同上	可能 154
12	Mg95.5Zn2.5Mm2	300	同上	可能 151

## 【0024】比較例1

実施例2と同様の試験を表3に組成を示すMg合金について行った。結果を表3に示す。

## 【0025】

【表3】

No	組成	押出 温度℃	金属間化合物相	密着 曲げ	硬さ Hv
13	Mg86Zn10Mm4	300	Mg17La2, Mg12Nd, CeMg12, Mg2Zn3	不可	301
14	Mg86Zn10Mm4	400	同上	不可	230
15	Mg88.5Zn7.5Mm4	300	同上	不可	283
16	Mg88.5Zn7.5Mm4	400	同上	不可	227
17	Mg90Zn5Mm5	300	同上	不可	271
18	Mg90Zn5Mm5	400	同上	不可	231
19	Mg90Zn10	300	同上	不可	96
20	Mg95Zn5	300	(Mgのみ)	可能	70
21	Mg97Zn2Mm1	300	Mg17La2, Mg12Nd, CeMg12, Mg2Zn3	可能	68

比較例の材料はすべて脆いあるいは硬度が低い材料であることがわかった。

## 【0026】

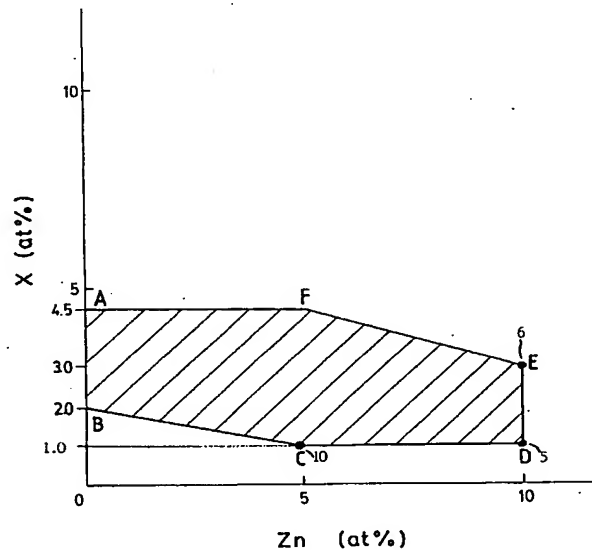
【発明の効果】以上説明したように、本発明のMg合金は高い強度と靱性を兼備し、かつ円柱材などのバルク材

料として提供されるから高い比強度が要求される部品に好適に適用できるものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のZnとX成分の範囲に、本願実施例のNo. 5, 6, 10の組成点を付記したグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C22F 1/00

識別記号

630

681

FI

C22F 1/00

630K

681

683  
694

1/06

(72)発明者 増本 健  
宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号  
(72)発明者 井上 明久  
宮城県仙台市青葉区川内無番地 川内住  
宅11-806  
(72)発明者 堀切 秀彦  
東京都中央区八重洲1丁目9番9号 帝  
国ピストンリング株式会社内  
(72)発明者 加藤 晃  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自  
動車株式会社内

683  
694B

1/06

(56)参考文献 特開 平6-41701 (JP, A)  
特開 平5-306424 (JP, A)  
特開 平5-70880 (JP, A)  
特開 平3-47941 (JP, A)  
特開 平3-10041 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C22C 23/00 - 23/06  
C22F 1/06